

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/092267 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/02 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004476
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-108734 2003 年 4 月 14 日 (14.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 彰 (TAKAKI, Akira) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Osaka (JP). 道信 貴雄 (MICHINOBU, Takao) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic polyester resin composition which is excellent in bending modulus, heat resistance and impact resistance is disclosed. The thermoplastic polyester resin composition contains 95-55% by weight of a thermoplastic polyester resin (A), 0.2-50% by weight of an inorganic filler (B) and 0.5-9% by weight of a graft polymer (C) containing polyorganosiloxane.

(57) 要約: 優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。即ち熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95~55 重量%、無機充填剤 (B) 0.2~50 重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5~9 重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

## 明細書

## ポリエステル樹脂組成物

## 技術分野

- 5           本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- 10           ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れるため、射出成形材料、繊維、フィルムとして幅広く工業的に使用されている。

- さらに高い機械的特性や耐熱性が求められる要求に対しては一般的に様々な無機充填剤の配合が行われている（例えば、特開平10-25901  
15           6号公報、特開平10-310420号公報など）。しかし、無機充填剤の配合により成形体の弾性率や耐熱性を高めることができたが、同時に多くの場合成形体に耐衝撃性の大幅な低下が起こることが分かった。

- 熱可塑性ポリエステルの耐衝撃性改良にゴム含有グラフト共重合体の配合が有効なことは古くから知られている。例えば、特開昭62-12175  
20           2号公報では、熱可塑性ポリエステルにトルエン膨潤度が3.0～1.5であるオルガノシロキサンゴムを含有する共重合体を20～90重量%配合すると、耐衝撃性が向上することが開示されている。しかし、ここではゴム含有共重合体の配合が曲げ弾性率を大きく低下させることも示している。

- このように、熱可塑性ポリエステルの曲げ弾性率と耐衝撃性とを両立させることは非常に難しく、長い間市場では高い弾性率や耐熱性をもち、かつ  
25           高い耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステルの出現が望まれていた。

本発明の目的は、優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

#### 発明の要約

5           本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～55重量%、無機充填剤 (B) 0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項1)、

10

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項2)、

15

ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0.5～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項3)、

20

25

ビニル系単量体（e）にエポキシ基を有する単量体が含まれることを特徴とする上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（請求項4）、に関する。

## 5 発明の詳細な開示

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）95～55重量%、無機充填剤（B）0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（C）0.5～9重量%を含んでなる優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得るものである。

10

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

15

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80重量%以上、さらには90重量%以上であることを意図し、上限は100重量%である。

20

熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

25

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使

用し得る。前記ポリエステル樹脂の中でも、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。ポリエステル樹脂は、樹脂組成物中、55～95重量%、好ましくは65～95重量%、更には、80～95重量%使用することが好ましい。上記範囲内であると、耐熱性、耐薬品性、機械的性質、電気的性質等の熱可塑性ポリエステルの優れた特性が十分発揮できる。

本発明で用いられる無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、雲母、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化硼素、酸化ベリウム、ケイ酸カルシウム、クレーなどがある。中でもケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛などの層状化合物が好ましく、さらには分散性改良のための処理を施したものが好ましい。層状化合物に分散性改良のための処理を施したものの具体例としては、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母などの層状ケイ酸塩に、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および/または主鎖中に環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物を処理したものが使用できる。

本発明に用いられる無機充填剤量は0.2～50重量%、好ましくは1～30重量%、更に好ましくは2～15重量%である。0.2重量%より少ないと熱可塑性ポリエステルの曲げ弾性率や耐熱性改良効果が小さくなる。また、50重量%を越えると成形体の表面外観などが損なわれる場合がある。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体(C)について説明する。ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体(C)は、組成等に特に限定はないが、ポリオルガノシロキサン(a)30～95重量部の

存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られるものであることがこのましい。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (a) は通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くできる利点などからもシード重合を利用した方が好ましい。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。また、シードポリマーの重合には連鎖移動剤を用いてもよい。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (a) の重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することが出来る。

使用されるオルガノシロキサンは、一般式  $R_m Si O_{(4-m)/2}$  (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほか、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができ

る。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。

このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して1～5重量%が好ましい。グラフト交叉剤の使用量が多過ぎると最終成形体の耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が少な過ぎると凝固・熱処理時に大きな塊が出来てまともな樹脂粉末が得られなかったり、最終成形体の成形性が低下する傾向がある。

本発明に用いるポリオルガノシロキサン(a)の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混

合して用いることもできる。この架橋剤の添加量が多過ぎるとポリオルガノシロキサン (a) の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する。ポリオルガノシロキサン (a) の柔軟性の指標としてはトルエン溶媒下で測定した膨潤度などが使用できる。具体的には、膨潤度が 1.5 より小さいとポリオルガノシロキサンの柔軟性は不十分といえる。

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (a) の平均粒子径は 0.008 ~ 0.6  $\mu\text{m}$  が好ましいが、0.08 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  にするとさらに好ましい。平均粒子径が 0.008  $\mu\text{m}$  未満のものを安定的に得ることは難しく、0.6  $\mu\text{m}$  を越えると最終成形体の耐衝撃性が悪くなる場合がある。

多官能性単量体 (b) の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

共重合可能な単量体 (c) の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

多官能性単量体 (b) と共重合可能な単量体 (c) からなる単量体 (d) はグラフト共重合体樹脂の粉体化を可能にする働きをしている。単量体 (d) は、多官能性単量体 (b) が好ましくは 50 ~ 100 重量%、更には 90 ~ 100 重量%、共重合可能な単量体 (c) が、好ましくは 0 ~ 50 重量%、更には 0 ~ 10 重量%からなることが好ましい。

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造の際の単量体 (d) の使用量は 0 ~ 10 重量部、更には 0.5 ~ 10 重量部が好ましい。使用量



が多いほど粉体の状態はよくなるが、10重量部を越えると最終成形体の耐衝撃性が低下する恐れがある。

本発明に用いるビニル系単量体（e）はグラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性を確保してグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記その他の共重合可能な単量体（c）と同じものが挙げられる。具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられ、これらを単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性を確保するためにはエポキシ基を有する単量体が含まれていることが有効である。

本発明のラジカル開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシサイド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、 $t$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。

乳化重合によって得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（C）ラテックスからポリマーを分離する方法としては、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

このようにして得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) は熱可塑性ポリエステル樹脂および無機充填剤などに配合される。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) の配合量は樹脂組成物に対して 0.5 ~ 9 重量%にする必要があり、好ましくは 5 ~ 8 重量%である。

5 0.5 重量%より少ないと耐衝撃性改良効果が小さく、9 重量%を越えると最終成形体の曲げ弾性率が元の熱可塑性ポリエステル並に低下する。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂を種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機

10 が好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体は上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にした熱可塑性ポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体に無機充填剤を添加して熔融混練しても

15 良い。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化

20 スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または 2 種以上組み合わせて使用し得る。

さらに、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加

25 することができる。

本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電

気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

[重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、100×固形成分量/仕込み単量体量(%)で算出した。

10 [体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHROP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

[膨潤度]

作製されたポリオルガノシロキサンラテックスを、約3～5倍量のイソプロピルアルコール中に攪拌しながら添加し、エマルジョンを破壊・凝固することによりシロキサンポリマーを得る。これを水洗したのち、80℃で10時間減圧乾燥する。その後、約1gのポリマーを精秤し(精秤1)、約30gのトルエン中に浸漬し、25℃で100時間放置し、ポリマー中にトルエンを膨潤させる。次いで残余トルエンをデカンテーションにより分離除去し、精秤した(精秤2)後、80℃で16時間減圧乾燥し、吸収されたトルエンを蒸発除去し、再び精秤する(精秤3)。膨潤度は次式により算出される。

25 膨潤度 = ((精秤2) - (精秤1)) / (精秤1)

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10℃でのアイゾット試験により評価した。

[HDT]

ASTM D-648に準じて、1/4インチバーを用いて荷重4.6 Kg/cm<sup>2</sup>にて測定した。

5 (実施例1～3、比較例1～6)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(SDBS)を8重量部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行う。その後、ブチルアクリレート10重量部、*t*-ドデシルメルカプタン3重量部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01重量部を加える。30分のち硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加えてさらに1時間重合させた。その後、ブチルアクリレート90重量部、*t*-ドデシルメルカプタン27重量部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.1重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い体積平均粒子径0.03  $\mu\text{m}$ のシードポリマーラテックス(シード1)を得た。

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、シードポリマー(シード1)を2重量部(固形分)仕込んだ。その後、純水300重量部、SDBS0.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン95重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン(MPD S)5重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで7000 rpmで5分間攪拌してエマルションを調製して一括で添加した。

つぎに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で6時間攪拌を続けた後25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。トルエンの膨潤度を表1に示した。

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240重量部、および上記ポリオルガノシロキサン粒子70重量部（固形分）を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で40℃まで昇温した。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SF S）0.

- 5 2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル（ALMA）3重量部とクメンヒドロパーオキシド0.01重量部（固形分）の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。そののち、表1に示した量のメタクリル酸メチル（MMA）、メタクリル酸グリシジル（GMA）、スチレン（ST）、アクリロニトリル（AN）とクメンヒドロパーオキシド0.06重量部（固形分）の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。

- 15 つづいて、このグラフト共重合体ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4重量部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体（Sample A~B）を得た。

- 20 イオン交換水100重量部と膨潤性雲母（コープケミカル（株）製、商品名：ソマシフME100）8重量部を混合した。ついでポリエーテル化合物（東邦化学（株）製、商品名：ビスオール18EN）1.6重量部を添加して15~30分間混合を続ける事によって処理した。その後、粉体化してポリエーテル化合物で処理した無機充填剤を得た。

- 25 表2に示す重量比の熱可塑性ポリエステル樹脂（鐘紡（株）製、商品名：ベルペットEFG85A）、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得て物性評価を行った。結果を表2に示す。

(表 1)

	ポリオルガノシロキサン重量部	ポリオルガノシロキサンの膨潤度	多官能性単量体重量部	ビニル単量体重量部	粉体状態
Sample A	70	∞ (溶解)	AlMA (3)	MMA (24) GMA (6)	良好
Sample B	70	∞ (溶解)	AlMA (3)	ST (18) AN (12)	良好

AlMA:メタクリル酸アリル、MMA:メタクリル酸メチル、GMA:メタクリル酸グリシジル、ST:スチレン、AN:アクリロニトリル

表 2

	組成物			成形体物性		
	PET重量部	無機充填剤重量部	グラフト共重合体重量部	曲げ弾性率 (Mpa)	Izod 衝撃強度 (KJ/m2)	H D T (°C)
実施例 1	100 (85.1)	10 (8.5)	Sample-A 7.5 (6.4)	3005	4	100
実施例 2	100 (83.3)	10 (8.3)	Sample-A 10 (8.3)	2800	4.5	98
実施例 3	100 (85.1)	10 (8.5)	Sample-B 7.5 (6.4)	3150	4.1	105
比較例 1	100 (100)	0 (0)	0 (0)	2800	2.9	89
比較例 2	100 (93.0)	0 (0)	Sample-A 7.5 (7.0)	2450	4.2	90
比較例 3	100 (90.9)	0 (0)	Sample-A 10 (9.1)	2315	5.5	90
比較例 4	100 (88.5)	0 (0)	Sample-A 13 (11.5)	2170	6.5	90
比較例 5	100 (90.9)	10 (9.1)	0 (0)	3855	2.9	110
比較例 6	100 (81.3)	10 (8.1)	Sample-A 13 (10.6)	2450	5.5	96

( ) 内は重量%

産業上の利用性

熱可塑性ポリエステル樹脂（A） 95～55重量%、無機充填剤（B） 0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（C） 0.5～9重量%からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は優れた曲げ弾性率、耐熱性と耐衝撃性を示した。

5

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～55重量%、無機充填剤 (B) 0.5～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
2. 前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
3. ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0.5～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
4. ビニル系単量体 (e) にエポキシ基を有する単量体が含まれることを特徴とする請求の範囲第1～3項何れかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004476

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-25377 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Column 1, lines 2 to 13; column 7, line 26 to column 8, line 3 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 April, 2004 (15.04.04)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/02

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 67/00- 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-25377 A (三菱レイヨン株式会社) 1993. 02. 02、第1欄第2-13行、第7欄第26行-第 8欄第3行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
15. 04. 2004

国際調査報告の発送日  
11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡  
4 J 9268  
電話番号 03-3581-1101 内線 3455